195 32 408.0

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/00600 **A2** Nicht klassifiziert (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Januar 1997 (09.01.97)

DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03756

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1996 (26.08.96)

(30) Prioritätsdaten:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT: D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen Frist auf Antrag des Anmelders.

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Ohne Klassifikation; Bezeichnung und Zusammenfassung von der Internationalen Recherchenbehörde nicht überprüft.

(54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN

1. September 1995 (01.09.95)

(57) Abstract

The invention concerns polymerizable liquid-crystalline compounds of the general formula (I) Z¹-Y¹-A¹-Y³-M-Y⁴-A²-Y²-Z² in which the variables have the following meanings: Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> are radicals with reactive groups which can bring about polymerization; Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> are a chemical single bond, oxygen, sulphur, -O-CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-, at least one of the groups Y<sup>3</sup> and Y<sup>4</sup> meaning -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-; A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> are C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> spacers in which the carbon chain can be interrupted by oxygen in the ether function, sulphur in the thioetherfunction or by non-adjacent imino or C1-C4 alkylimino groups; M is a mesogenic group; and R is C1-C4 alkyl. The compounds and compositions containing them are distinguished by advantageous liquid-crystalline phase temperature ranges and can be used in optical display units and cholesteric liquid-crystalline colouring agents.

### (57) Zusammenfassung

Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel (I): Z1-Y1-A1-Y3-M-Y4-A2-Y2-Z2, in der die Variablen folgende Bedeutung haben: Z1, Z2 Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann, Y1 - Y4 chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet. A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C1-C4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, M eine mesogene Gruppe, R C1-C4-Alkyl. Die Verbindungen und Zusammensetzungen, welche diese enthalten, zeichnen sich durch günstige flüssigkristalline Phasentemperaturbereiche aus und können in optischen Anzeigegeräten und in cholesterisch flüssigkristallinen Farbmitteln verwendet werden.

١,٠

1 ,

# FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia .	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
ΑŪ	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgystan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic	SD	Sudan
CF	Central African Republic		of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SG	Singapore
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	ü	Liechtenstein .	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal Senegal
CN	China	LR	Liberia	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LT	Lithuania	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Germany	LV	Latvia	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MC	Monaco	TT	
EE	Estonia	MD	Republic of Moldova	UA	Trinidad and Tobago Ukraine
ES	Spain	MG	Madagascar	UG	
FI	Finland	ML	Mali	US	Uganda
FR	France	MN	Mongolia	UZ	United States of America
GA	Gabon	MR	Mauritania		Uzbekistan Vice Nove
	<del></del>	IVIK	Mannesia	VN	Viet Nam

WO 97/00600 PCT/EP96/03756

Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-Y^{3}-M-Y^{4}-A^{2}-Y^{2}-Z^{2}$$

· I

10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

 $Z^1$ ,  $Z^2$ Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

15

- $Y^1 Y^4$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-Ooder -NR-CO-NR, wobei mindestens eine der Gruppen Y3 und Y4 -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-
- 20 bedeutet.
- $A^1$ ,  $A^2$ Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino-25 oder C1-C4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
  - М eine mesogene Gruppe,
  - R  $C_1-C_4-Alkyl.$

30

Weiterhin betrifft die Erfindung Flüssigkristallzusammensetzungen, welche diese Verbindungen und ggf. eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen, Verfahren

- 35 zur Beschichtung von Substraten mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen sowie die Verwendung der Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen für die Herstellung optischer Anzeigegeräte, als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel sowie Pigmente, erhältlich durch
- 40 Polymerisation der Flüssigkristallzusammensetzungen und anschlie-Bendes Zerkleinern.

Zahlreiche Verbindungen gehen beim Erwärmen vom kristallinen Zustand mit definierter Nah- und Fernordnung der Moleküle nicht

45 direkt in den flüssigen, ungeordneten Zustand über, sondern durchlaufen dabei eine flüssigkristalline Phase, in welcher die . Moleküle zwar beweglich sind, die Molekülachsen jedoch eine

WO 97/00600 PCT/EP96/03756

2

geordnete Struktur ausbilden. Gestreckte Moleküle bilden oft nematische flüssigkristalline Phasen, die durch eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen gekennzeichnet sind. Enthält eine derartige nematische Phase

5 chirale Verbindungen, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, welche durch eine helixartige Überstruktur der Moleküllängsachsen gekennzeichnet ist. Die chirale Verbindung kann dabei die flüssigkristalline Verbindung selbst sein, oder sie kann als chiraler Dotierstoff einer nematischen flüssigkristallinen Phase

10 zugesetzt sein.

Flüssigkristalline Materialien weisen bemerkenswerte optische Eigenschaften auf, die auf ihrem anisotropen Ordnungszustand beruhen. Der flüssigkristalline Ordnungszustand tritt jedoch 15 nur in einem begrenzten Temperaturbereich auf. Oft liegt der Temperaturbereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, weit oberhalb der gewünschten Anwendungstemperatur oder er erstreckt sich nur über ein kleines Temperaturintervall.

- 20 Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die für die Materialeigenschaften erwünschten Ordnungsstrukturen auch im festen Zustand zu erhalten und zu fixieren. Neben glasartigem Erstarren beim Abkühlen aus dem flüssigkristallinen Zustand besteht die Möglichkeit des Einpolymerisierens in polymere Netzwerke oder, für den
- 25 Fall, daß die flüssigkristallinen Verbindungen polymerisierbare Gruppen enthalten, der Polymerisation der flüssigkristallinen Verbindungen selbst.

Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen sind beispiels30 weise in der EP-A 261 712 und den Schriften WO 93/05436,
WO 95/24453, WO 95/24454 und WO 95/24455 beschrieben. Diese
Verbindungen weisen in polymerer Form meist die erforderlichen
mechanischen Stabilitäten auf, lassen jedoch hinsichtlich der
Temperaturhöhe ihrer flüssigkristallinen Phasen sowie der Tempe35 raturbreite dieser Phasen teilweise zu wünschen übrig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen bereitzustellen, welche niedrige flüssigkristalline
40 Phasentemperaturen, breite flüssigkristalline Phasenbereiche sowie, im polymeren Zustand, eine gute mechanische Festigkeit und Fixierung des flüssigkristallinen Ordnungszustandes aufweisen.

PCT/EP96/03756

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen und diese enthaltende Flüssigkristallzusammensetzungen gefunden.

3

- 5 Unter Polymerisation werden hierbei alle Aufbaureaktionen von Polymeren verstanden, also Additionspolymerisationen als Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.
- 10 Bevorzugte Reste Z1 und Z2 sind

H<sub>2</sub>C=CH-, HC=C-,

$$H_2$$
C-,

 $H_2$ C

wobei die Reste R für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen und gleich oder ver- 30 schieden sein können.

Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Verbindungen mit Epoxid-, Thiiran-, Aziridin-, Isocyanat-35 und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei 40 entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die zwei oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das Polymerisationsgemisch eingebracht werden. Enthalten diese Verbindungen jeweils zwei dieser reak-45 tiven Gruppen, so entstehen lineare Polymere mit überwiegend thermoplastischem Charakter. Enthalten die Verbindungen mehr als zwei reaktive Gruppen, so entstehen vernetzte Polymere, die

mechanisch besonders stabil sind. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol.

5 Bevorzugte polymerisierbare Gruppen  $Z^1$  und  $Z^2$  sind diejenigen, die der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit  $Y^1$  bzw.  $Y^2$  die Gruppen

10 O CH<sub>3</sub> O Cl O Cl O 
$$CH_2 = CH - C - O - CH_2 = CH - C - O - C$$

besondere Bedeutung.

15

Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Molekülteile  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ , M und X sind über Brückenglieder  $Y^1$  -  $Y^4$  wie -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-,

- 20 Bindung miteinander verknüpft, wobei mindestens eine Verknüpfung des Spacers A¹ bzw. A² mit der mesogenen Gruppe durch eine Carbonatgruppe (-OCOO-), eine Carbamatgruppe (-O-CO-NR- oder -NR-CO-O-) oder eine Harnstoffgruppe (-NR-CO-NR-) erfolgt. Chirale polymerisierbare Verbindungen mit einer dieser Gruppen
- 25 haben die vorteilhafte Eigenschaft besonders niedriger Phasenumwandlungstemperaturen und breiter Phasenbereiche und sind somit für Anwendungen bei Raumtemperatur besonders geeignet. Dies trifft besonders für die Carbonatgruppe zu.
- 30 Als Spacer A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder
- 35 Imino- oder Alkyliminogruppen wie Methyliminogruppen unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

$$\hbox{- (CH$_2$)$}_{p}\hbox{-, - (CH$_2$CH$_2$O)}_{m}\hbox{CH$_2$CH$_2$-, - CH$_2$CH$_2$CH$_2$-, - CH$_2$CH$_2$-, - CH$_2$-, - CH$_2$-,$$

Ιa

wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen. 5 Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia

in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

 $Y^5$  Brückenglieder gemäß der Definition für  $Y^1 - Y^4$ ; -CH<sub>2</sub>-O-; 15 -O-CH<sub>2</sub>-; -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

r 0, 1, 2 oder 3,

wobei die Reste T und  $Y^5$  im Falle r > 0 gleich oder verschieden 20 sein können.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy 25 oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

$$\mathbb{R}^{30}$$
  $\mathbb{R}^{10}$   $\mathbb{R}^{10}$   $\mathbb{R}^{10}$   $\mathbb{R}^{10}$   $\mathbb{R}^{10}$   $\mathbb{R}^{10}$   $\mathbb{R}^{10}$ 

35

40

$$NO_2$$
 ,  $N-N$  und  $s$ 

Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z.B.:

10 \_\_\_\_\_\_

15

20

25

30

35

Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln

wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

 $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Mono-5 alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben 10 Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurz-kettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyl-, amino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

analog mit F, Br,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ , CHO,  $COCH_3$ ,  $OCOCH_3$  oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen

$$\begin{array}{c|c} O & O & O \\ \hline C & C_{s}H_{2s+1} & C_{s}H_{2s+1} & OC_{s}H_{2s+1} \end{array}$$

zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

35

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen I sind auch solche, in denen die Restepaare  $Z^1$  und  $Z^2$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  sowie  $A^1$  und 15  $A^2$  jeweils gleich sind.

Für technische Anwendungen, beispielsweise im Druckbereich, ist oft die Einstellung einer gewünschten Viskosität von Bedeutung.

20 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen I können daher u.a. zu diesem Zweck auch Mischungen hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegenüber den reinen Mischungskomponenten reduzierte Viskosität und haben in der Regel niedrigere flüssigkristalline Phasentemperaturen, so daß sie teilweise für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind.

In den Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen können nicht nur z.B. "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen substituierte, mesogene Gruppen M der Formel

30

35 hierbei bedeuten in Formel Ia

40

T drei gleiche Reste — (für den unsubstituierten Fall),

r gleich 2,

als Molekülfragmente auftreten, sondern z.B. auch "Zweikernringe" Gruppen M der Formeln

worin in Formel Ia zu setzen ist für

Y<sup>5</sup> eine chemische Einfachbindung,

10

15

5

unterschiedliche Reste (ungesättigt isocyclisch)

und (gesättigt heterocyclisch),

r gleich 1,

20 oder 
$$\sim$$
 , worin in Formel Ia bedeuten

Y<sup>5</sup> eine chemische Einfachbindung,

T unterschiedliche Reste (ungesättigt isocyclisch)

und (ungesättigt heterocyclisch),

30

r gleich 1.

Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen  ${\tt M}$  sind dabei die Fragmente

35

**40** welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

Weiter werden Flüssigkristallzusammensetzungen erfindungsgemäß beansprucht, welche neben Verbindungen I eine oder mehrere 45 Verbindungen der allgemeinen Formel II

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- Y<sup>6</sup> Y<sup>8</sup> chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y<sup>7</sup> und Y<sup>8</sup> -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- $A^3$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Iminooder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- P1 Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,
  C1-C30-Alkyl, C1-C30-Acyl, C3-C8-Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C1-C6-Alkyl und wobei die
  Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder
  C1-C4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

#### .25 enthalten können.

30 
$$(CH_2)_4$$
  $(CH_2)_4$   $(CH_2)$ 

40 
$$(CH_2)_4$$
  $(CH_2)_4$   $(CH_2)$ 

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & O \\$$

Weiter können noch eine oder mehrere Verbindungen der Formel III 35 zugesetzt werden:

$$P^2 - Y^9 - M - Y^{10} - P^3$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

40 P<sup>2</sup>, P<sup>3</sup> Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,
C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Acyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und wobei die
Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste
durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

10

15

25

30

40

Y<sup>9</sup>, Y<sup>10</sup> chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -NR-CO-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y<sup>9</sup> und Y<sup>10</sup> -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR-bedeutet,

M eine mesogene Gruppe.

Beispielsweise wären dies Verbindungen wie

H<sub>9</sub>C<sub>4</sub> 0 0 0 CH<sub>3</sub> 0 0 0 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

H<sub>9</sub>C<sub>4</sub> O CO CH<sub>3</sub>

i-H<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 0 0 C C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ,

$$H_5C_2$$
  $O$   $O$   $COOC_2H_5$ 

aber auch weitere, zum Teil kommerziell erhältliche, Verbindungen der Formel III.

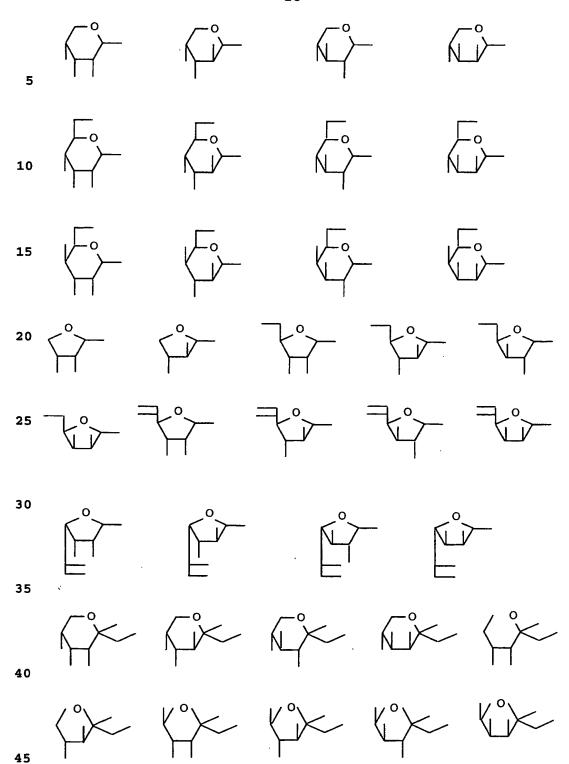
- 10 Werden die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen, welche neben Verbindungen der Formel I als Komponenten auch Verbindungen der Formeln II und III als Komponenten b) bzw. c) enthalten können, polymerisiert, so wird durch den Zusatz letzterer beider Verbindungen die Vernetzungsdichte des ent-
- 15 standenen Polymerisats reduziert. Dadurch lassen sich Eigenschaften wie Härte, Elastizität, Glastemperatur, Flüssigkeitsund Gasdurchlässigkeit usw. der erhaltenen Polymerisationsprodukte einstellen.
- 20 Flüssigkristallzusammensetzungen, welche eine oder mehrere der Verbindungen I, II und III enthalten, können zusätzlich auch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten. Auf diese Weise entstehen cholesterische flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in
- 25 Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen finden besonders als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel Verwendung.
- 30 Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind, ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind z.B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie

$$(Z^{1}-Y^{5})_{n}X$$
 Ib,  $(Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-Y^{5})_{n}X$  Ic 40  $(P^{1}-Y^{5})_{n}X$  Id  $(Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-Y^{3}-M-Y^{4})_{n}X$  Ie

in der die Variablen die Bedeutung wie für die Formeln I, Ia, II angegeben haben, n für eine Zahl von 1 bis 6 steht und X ein 45 n-wertiger chiraler Rest ist.

Reste X sind beispielsweise



# 25 wobei

- L  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet.
- 30 (Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

Besonders bevorzugt sind z.B.

10 Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 42 280 und in den älteren deutschen Patentanmeldungen 19520660.6 und 19520704.1 genannt.

Vorzugsweise werden in den Flüssigkristallzusammensetzungen die 15 Komponenten a), b), c) in einem molaren Anteil an der Gesamtmenge der besagten Komponenten von

- a) 1 bis 98 mol-%,
- b) 1 bis 98 mol-%,
- 20 c) 0,01 bis 90 mol-%,

eingesetzt, wobei die Summe der einzelnen molaren Anteile natürlich 100 mol-% ergeben muß.

- 25 Verwendet man Flüssigkristallzusammensetzungen, welche neben den Komponenten a), b), c) auch noch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, so werden bevorzugt erstere Komponenten in einem Anteil von 60 bis 99,999 Gew.-% und letztere, chirale Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-% gemischt,
- 30 wobei sich auch hier wieder die Gewichtsanteile auf die Summe der Anteile von Komponenten a), b), c) sowie chiralen Verbindungen beziehen. Die Gesamtanteile ergänzen sich selbstverständlich wieder zu 100 Gew.-%.
- 35 Weitere erfindungsgemäße Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% der Verbindungen I, I und II und/oder III, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkristallzusammensetzung. Zusätzlich können die Mischungen 0 bis 90 Gew.-%.
- 40 bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% weiterer Monomerer wie die weiter unten beschriebenen Vernetzungsmittel sowie 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oder nichtpolymerisierbarer chiraler Verbindungen enthalten.
- 45 Polymerisiert man die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen, so läßt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann

WO 97/00600 PCT/EP96/03756

21

je nach polymerisierbarer Gruppe z.B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können 5 andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall von Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisier-10 bare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevorzugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so daß beispielsweise Urethane gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muß in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepaßt werden, daß einerseits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht 15 wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht beeinträchtigt wird. Die Menge des Vernetzungsmittels hängt daher von der Verwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten ist eine größere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z.B. für 20 Display-Orientierungsschichten ist eine geringere Menge Vernetzungsmittel erforderlich. Die Menge des Vernetzungsmittels kann durch einige Vorversuche ermittelt werden.

Eine weitere Modifizierung der aus den erfindungsgemäßen Ver25 bindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten
Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten
vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder
aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organi30 schen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z.B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie
polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte
Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur
35 sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels
sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

Neben den Verbindungen der Formeln II (Komponente b) und III
40 (Komponente c) können den polymerisierbaren flüssigkristallinen
Verbindungen der Formel I (Komponente a) noch weitere Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere
Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise kommerziell
erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusatzstoffe können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie 5 beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, bei den organischen Verbindungen z.B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

- 15 Als weitere Pigmente kommen in Frage Effektgeber wie Aluminiumoder Glimmerflakes oder auch Pigmente wie z.B. die unter den Namen Iriodin<sup>®</sup> und Paliocrom<sup>®</sup> kommerziell erhältlichen Perlglanzund Effektpigmente.
- 20 Weiter können übliche Füllstoffe wie Kreide, Talkum, Gips, Baryt usw. zugesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Im allgemeinen werden die Molekül-

- 25 teile Z¹, Z², A¹, A² und M durch Kondensationsreaktionen so miteinander verknüpft, daß dabei die Brückenglieder Y¹ bis Y⁴ ausgebildet werden. Die Ausgangskomponenten werden dazu so ausgewählt, daß die entsprechenden Ester oder Amide entstehen. Dieses Reaktionsprinzip gilt auch für den Aufbau der mesogenen Gruppe aus
- 30 den entsprechenden Ringsystemkomponenten. Die Carbonatgruppe wird bevorzugt durch sukzessive Umsetzung Hydroxylgruppen tragender Molekülteile mit Phosgen gebildet. Carbamatgruppen und Harnstoffgruppen werden entsprechend aus Phosgen und Aminoverbindungen gebildet.

35

Ein bevorzugter Syntheseweg von Verbindungen der Formel I, in welcher die Variablen  $Y^3$  und  $Y^4$  zugleich -O-CO-O bedeuten, beginnt mit der Umsetzung eines  $Z^1$ -CO-Cl Säurechlorides mit einem Spacerdiol unter Ausbildung einer Estergruppe als  $Y^1$ :

40

$$Z^{1}$$
-CO-C1 + HO-A<sup>1</sup>-OH  $Z^{1}$ -Y<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-OH

Die resultierende Hydroxyverbindung kann dann mit einer Ver-45 bindung Cl-OC-M-CO-Cl oder bevorzugt erst mit einem Äquivalent Phosgen gemäß folgender Reaktion WO 97/00600

23

$$Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-OH$$
 +  $COC1_{2}$   $-HC1$   $Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-O-CO-C1$ 

unter Ausbildung des entsprechenden Chlorformiats und anschlie-5 Bend mit einem Mesogendiol zur Zielverbindung umgesetzt werden:

In diesem Fall entsteht eine symmetrische Verbindung in der Z¹-Y¹-A¹-Y³- gleich -Y⁴-A²-Y²-Z² ist. Weiter ist es auch möglich, in einer solchen "Einschrittreaktion" mehrere verschiedene

15 Chlorformiate als Mischung oder an unterschiedlichen räumlichen Stellen nacheinander oder gleichzeitig mit dem Mesogendiol oder einer Mischung von Mesogendiolen umzusetzen. Dabei werden jedoch Mischungen der symmetrischen und unsymmetrischen flüssigkristallinen Verbindungen erhalten. Unsymmetrische Verbindungen

20 lassen sich gezielt durch schrittweise Reaktion mit einem Äquivalent des Mesogendiols und anschließende Umsetzung mit einer Verbindung C1-CO-O-A²-Y²-Z² erhalten.

Vorteilhaft wird dabei so verfahren, daß abweichend vom stöchiometrischen Molverhältnis von 1:2 für Mesogendiol: (Z¹-Y¹-A¹-O-CO-Cl + Z²-Y²-A²-O-CO-Cl) das Diol in einem molaren Überschuß von 5:2 bis 20:2, vorzugsweise 10:2, in einem Lösungsmittel vorgelegt wird. Das Chlorformiat Z¹-Y¹-A¹-O-CO-Cl wird zugegeben und das überschüssige, nicht umgesetzte Mesogendiol 30 mit einem Fällmittel ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffes wird dem Filtrat, welches das sowohl im Lösungs- als auch Fällmittel gut lösliche Zwischenprodukt Z¹-Y¹-A¹-O-CO-O-M-OH enthält, in einem zweiten Schritt das Chlorformiat Z²-Y²-A²-O-CO-Cl zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man die reine 35 gemischte Verbindung Z¹-Y¹-A¹-Y³-M-Y⁴-A²-Y²-Z², bzw. im Falle einer unsymmetrischen mesogenen Gruppe M oder bei Einsatz mehrerer Mesogendiole ein entsprechendes Isomerengemisch oder eine Mischung von unsymmetrischen Verbindungen I.

40 Als Lösungsmittel lassen sich dabei in der Regel z.B. Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Methylethylketon oder Aceton, als Fällmittel Methanol, Essigsäureethylester, Dichlormethan oder Butylacetat einsetzen, wobei die Wirkung als Lösung- oder Fällmittel natürlich von den Lösungseigenschaften des Mesogendiols abhängt und zudem das Zwischenprodukt in der

Mischung aus Lösungs- und Fällmittel gut löslich sein muß. Für das Beispiel des Mesogendiols 1,4-(4,4'Bishydroxybenzoyloxy)-2-methylbenzol

ist die Kombination von Dimethylformamid und Essigsäureethylester 10 als Lösungs- bzw. Fällmittel gut geeignet.

Weiter wird zum Abfangen des entstehenden HCl vorteilhaft vor jedem Chlorformiat-Zugabeschritt eine Hilfsbase mindestens äquimolar zu den Chlorformiat-Mengen zugegeben. Dabei kommen in 15 Frage tertiäre Amine wie z.B. Trimethyl-, Triethyl- oder auch N,N-Dimethylcyclohexylamin, Pyridin oder auch anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder -hydrogencarbonate sowie Mischungen aus organischen und anorganischen Basen.

20 Als weitere Basen können auch Alkali- oder Erdalkaliacetate eingesetzt werden. Bevorzugt werden N,N-Dimethylcyclohexylamin und Kaliumcarbonat sowohl alleine als auch in Mischung zugegeben.

Die Umsetzungstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0°C 25 und 60°C, meist im Bereich von 40°C bis 50°C. Je nach Reaktivität der Umsetzungspartner ergeben sich Reaktionsdauern zwischen 3 und 24 Stunden.

Zur Aufarbeitung wird üblicherweise der Reaktionsansatz mit 30 Wasser und einem mit Wasser wenig oder nicht mischbaren organischen Extraktionsmittel verdünnt, die organische Phase mehrmals mit Wasser und schließlich mit wäßriger Mineralsäure nachgewaschen.

- 35 Die Entfernung des organischen Extraktionsmittels erfolgt mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen von 20°C bis 40°C. Zur Verhinderung der vorzeitigen Polymerisation des Produkts/der Produkte werden vor der destillativen Aufarbeitung übliche Inhibitoren wie Methoxyphenol, Kerobit® BHT oder Phenothiazin, meist in Mischung,
- 40 in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Produkt/die Produkte, zugegeben. Die Mischung der unterschiedlich flüchtigen Inhibitoren gewährleistet dabei eine ausreichende Stabilisierung des Produkts/der Produkte sowohl in der Flüssig- als auch Dampfphase.

WO 97/00600 PCT/EP96/03756

25

Als organische Extraktionsmittel kommen vorzugsweise Toluol oder Essigsäureethylester zum Einsatz. Zur sauren Nachwäsche wird bevorzugt konzentrierte Salzsäure verwendet.

- 5 Für die Umsetzung der Mesogendiole mit den Chlorformiaten lassen sich bevorzugt zusätzlich noch Verdünnungsmittel zusetzen. Diese bewirken aufgrund der Herabsetzung der Viskosität der Reaktionsmischung eine schnellere Vermischung der Reaktionspartner und damit eine Verkürzung der Umsetzungsdauer. Als vorteilhafte Ver-
- 10 dünnungsmittel lassen sich beispielsweise Toluol, Xylol, Ethylacetat, Butylacetat oder auch Tetrahydrofuran oder die verschiedensten isomeren Dioxane einsetzen. Weiterhin kann das Verdünnungsmittel selbst auch als Base wirken, wie beispielsweise die oben erwähnten tertiären Amine oder auch Pyridin.

15

- Die erfindungsgemäße Herstellung der Verbindungen der Formel II, in welchen die Variablen  $Y^7$  und  $Y^8$  -O-CO-O- bedeuten, verläuft analog zur gezielten, schrittweisen Herstellung der gemischten Verbindungen  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-O-M-O-CO-O-A^2-Y^2-Z^2$ . Dabei kann das
- 20 Mesogendiol entweder im ersten Schritt mit dem Chlorformiat  $Z^3-Y^6-A^3-O-CO-Cl$  und im zweiten Schritt mit  $P^1-O-CO-Cl$  umgesetzt werden oder die Zugabe der Chlorformiate erfolgt in umgekehrter Reihenfolge.
- 25 Soll eine Flüssigkristallzusammensetzung hergestellt werden, welche neben Verbindung I auch noch die Verbindungen II und III enthält, so läßt sich diese primär durch Mischen der Einzelverbindungen in den bereits oben angeführten bevorzugten Anteilen herstellen.

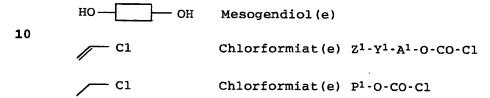
30

- Ein einfacher Weg besteht in der Umsetzung eines oder mehrerer Diole mit einem oder mehreren Chlorformiaten der Formel  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$  sowie mit einem oder mehreren Chlorformiaten der Formel  $P^1-O-CO-Cl$ . Dabei werden die Chlorformiate entweder
- 35 an räumlich getrennten Stellen gleichzeitig oder bereits als Mischung zugegeben. Sollen bestimmte Verbindungen I, II, III gezielt im Über- oder Unterschuß hergestellt werden, so ist auch die schrittweise Zugabe der verschiedenen Chlorformiate zweckmäßig.

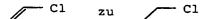
40

Bevorzugt wird zur Herstellung solcher Flüssigkristallzusammensetzungen ein Molverhältnis von Chlorformiat (en)  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-C1$  zu Chlorformiat (en)  $P^1-O-CO-C1$  von 99:1 bis 20:80, vorzugsweise von 99:1 bis 40:60. Besonders bevorzugt wird ein Verhältnis von 45 50:50 gewählt.

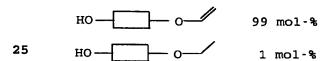
Werden Mischungen der Chlorformiate eingesetzt und sind die Reaktivitäten der Chlorformiate sowohl untereinander wie auch gegenüber dem Diol HO-M-OH bzw. der entsprechenden Monohydroxyzwischenstufe (einfach substituiertes Mesogendiol) gleich, so 5 läßt sich die (statistische) Verteilung der Verbindungen I, II, III entsprechend den nachstehenden Ausführungen ermitteln. Zur Vereinfachung sei an dieser Stelle definiert:



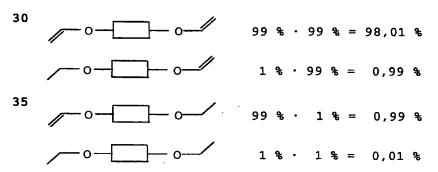
15 Durch Umsetzung des Diols (der Diole) mit einer Mischung von Chlorformiaten im Molverhältnis



20 von 99:1 erhält man im Idealfall nach der Erstsubstitution folgende Verteilung



Jede dieser Zwischenverbindungen wird wiederum im obigen Verhältnis von 99:1 zweitsubstituiert, d.h.



- 40 Sind die beiden gemischt substituierten Produkte gleich, d.h. ist das Mesogendiol symmetrisch, so ergibt sich ein Verhältnis von Verbindungen I zu II zu III von 98,01 %:1,98 % (= 2·0,99 %):0,01 %.
- 45 Analog erhält man für eine entsprechende Chlorformiatmischung im Molverhältnis 20:80 bzw. 40:60 bzw. 50:50 ein Molverhältnis der Verbindungen I, II und III zueinander von 4 %:32 %

(= 2.16 %):64 % bzw. 16 : 48 % (= 2.24 %):36 % bzw. 25 %:50 % (= 2.25 %):25 %.

In ähnlicher Weise können die verschiedenen anderen Gruppen  $5 \ Y^1 - Y^4$  ausgebildet werden, wobei bevorzugt Säurehalogenide mit den entsprechenden Amino- oder Hydroxyverbindungen umgesetzt werden. Sauerstoff- und Schwefelbrücken werden in bekannter Weise nach den Methoden der Ethersynthese in die Verbindungen eingeführt.

10

Weitere Details zur Herstellung der Verbindungen sind in den Schriften WO 95/22586, WO 95/24454 und WO 95/24455 angegeben.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen eignen 15 sich in hervorragender Weise zur Beschichtung von Oberflächen. Ein Verfahren zur Erzeugung solcher Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß man die erfindungsgemäßen Fflüssigkristallzusammensetzungen, welche gegebenenfalls weitere polymerisierbare Verbindungen und 20 chirale Verbindungen enthalten, gewünschtenfalls mit einem Verdünnungsmittel zur Herabsetzung der Viskosität verdünnt, auf ein Substrat aufbringt, eine flüssigkristalline Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen polymerisiert.

25

Die flüssigkristalline Orientierung entsteht entweder spontan während des Auftrages oder sie wird durch bekannte physikalische Methoden wie z.B. Rakeln oder Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes erreicht.

30

Wird beispielsweise an den Einsatz der erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzung im Bereich des Siebdrucks gedacht, so läßt sich deren Viskosität nicht nur durch den erwähnten Zusatz von Verdünnungsmitteln oder durch die Verwendung von Mischungen 35 erfindungsgemäßer Verbindungen I und II, sondern auch durch die Anteile an nichtvernetzender Verbindung III reduzieren. Höhere Viskositäten sind im Gegensatz dazu beispielsweise im Bereich der Automobillackierungen tolerierbar oder sogar erwünscht.

- 40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen finden beispielsweise auch bei der Herstellung optischer Anzeigegeräte insbesondere zur Herstellung von Orientierungsschichten in Flüssigkristall-Displays Verwendung. Auch als polymerisierbare Matrixkomponente für polymer dispergierte 45 Displays können die Verbindungen oder Zusammensetzungen verwendet
- werden.

WO 97/00600

28

Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind photovernetzbare Klebstoffe auf Flüssigkristallbasis.

PCT/EP96/03756

- Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen 5 Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen in cholesterischen Flüssigkristallmischungen, die als flüssigkristalline Farbmittel dienen. Besonders zu nennen sind in diesen Zusammensetzungen Fahrzeuglacke auf der Basis cholesterischer Flüssigkristallsysteme. Diese Lacke können entweder durch direkte 10 Beschichtung der Substrate hergestellt werden oder sie können
- Pigmente enthalten, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem durch Polymerisation fixierten cholesterisch flüssigkristallinen Ordnungszustand enthalten.
- 15 Weiter lassen sich die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen auch zur Herstellung von Pigmenten verwenden. Dabei wird die Flüssigkristallzusammensetzung polymerisiert und das entstandene Polymerisat mittels üblicher Aggregate zerkleinert und klassiert. Vorzugsweise wird dabei die Ausgangszusammen-
- 20 setzung als dunne Schicht ausgerakelt und gewünschtenfalls zusätzlich im elektrischen oder magnetischen Feld ausgerichtet. Auf diese Weise sind auch plättchenförmige Pigmente zugänglich.

Beispiele

25

### Zeichenerklärung:

n.b. nicht bestimmt cr kristallin smektisch i isotrop n

nematisch

ch cholesterisch

30

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens wird folgende Notation verwendet:

Beispiel a): cr 78-83 n 87-88 i bedeutet, 35 daß die kristalline Phase(cr) zwischen 78 und 83°C mit der nematischen Phase (n) koexistent ist. Zwischen 87 und 88°C ist das Koexistenzgebiet zwischen nematischer und isotroper Phase(i). Oberhalb 88°C

liegt eine isotrope, "geklärte" Schmelze vor.

40

Beispiel b): cr 77 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) bei 

Das Phasenverhalten der Verbindungen bzw. Mischungen wurde 45 polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Temperatur-Kontrolle erfolgte mittels eines Heiztisches vom Typ FP 80/82 der Fa. Mettler.

Viskositäten wurden mit einem "Rheometrics Dynamic Spectrometer" (Fa. Rheometrics) in Kegel-Platte-Geometrie bestimmt.

An einigen Mischungen wurden mittels Flachrakel Aufstriche ange- 5 fertigt, welche entweder visuell oder mittels eines Spektrometers (Hitachi U-2000, Fa. Hitachi) beurteilt wurden. Bei der visuellen Beurteilung bedeutet dabei beispielsweise "rot-grün", daß der Aufstrich in senkrechter Aufsicht eine rote, in streifender Aufsicht eine grüne Farbe zeigte. Die gemessenen Wellenlängen  $\lambda(\bot)$  10 beziehen sich auf das reflektierte Licht in senkrechter Aufsicht.

#### Präparationen:

Herstellvorschrift 1

15 Herstellung der Verbindungen (Beispiele 1 bis 14)

20

Eine Lösung aus 5 mmol 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-R<sup>1</sup>-benzol (Mesogendiol) und 20 ml Pyridin wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung aus 12 mmol eines Chlorformiats

25

in 5 ml Dichlormethan versetzt, wonach das Reaktionsgemisch 30 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde verdünnte Salzsäure zugegeben, wobei das Produkt als Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und durch Umkristallisation gereinigt.

35 Die Einzelheiten dieser Versuche sowie deren Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

	Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Flüssigkristalliner Temperaturbereich [°C]
	1	Н	Н	2	124 - 162
5	2	Н	Н	4	71 ->100 (polymerisiert)
	3	Н	Н	6	n.b.
	4	Н	Н	8	69 - 136
10	5	CH <sub>3</sub>	Н	2	117 - 166
	6	CH <sub>3</sub>	Н	4	58 - 119
	7	CH <sub>3</sub>	н	6	53 - 110
	8	CH <sub>3</sub>	Н	8	46 - 80
İ	9	C1	Н	2	80 - 120
15	10	Cl	н	4	<20 - 95
	11	C1	Н	6	<20 - 51
į	12	Cl	Н	8	45 - 100
	13	H	CH <sub>3</sub>	2	155 - 169
	14	H	CH <sub>3</sub>	4	103 ->130 (polymerisiert)
20					

Herstellvorschrift 2

Aa) Herstellung der Verbindung (Beispiel 15)

95,1 g (0,25 mol) 1-(3'-Methoxy-4'-hydroxybenzoyloxy)-4-(4'hydroxybenzoyloxy)benzol wurden in 182 ml Dimethylformamid und
95,25 g (0,75 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 124,96 g (0,605 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat
innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C
und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von
Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen.
Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über
Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1
gereinigt. Das Produkt zeigte folgendes Phasenverhalten:

cr 78-83 n 87-88 i

Ab) Herstellung der Verbindung (Beispiel 16)

96,1 g (0,25 mol) der Verbindung

10

wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol)
Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 62,5 g
(0,303 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten
zugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert
von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische
Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen
Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das
Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäurethylester 2:1 gereinigt. Man erhielt ein öliges
Reinprodukt.

Ac) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 17 bis 22)

25

57,5 g (0,25 mol) 4-(4'-Hydroxybenzoyloxy-)phenol wurden in 30 182 ml Dimethylformamid und 95,25 g (0,75 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 0,605 mol des Chlorformiats

35  $R^2 \longrightarrow O - (CH_2)_n - O \longrightarrow C1$ 

innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salz-40 säure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1

32

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Bsp.	R	n	Phasenverhalten
17	Н	2	n.b.
18	н	4	cr 41 i
19	Н	6	n.b.
20	CH <sub>3</sub>	2	n.b.
21	CH <sub>3</sub>	4	n.b.
22	CH <sub>3</sub>	6	n.b.
	17 18 19 20 21	17 H 18 H 19 H 20 CH <sub>3</sub> 21 CH <sub>3</sub>	17 H 2 18 H 4 19 H 6 20 CH <sub>3</sub> 2 21 CH <sub>3</sub> 4

15 Ba) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 23 bis 27)

$$\bigcap_{CH_2} \bigcap_{n=0} \bigcap_{C=0} \bigcap_{C=0} \bigcap_{C=0} \bigcap_{R}$$

20 0,25 mol der Verbindung

25 wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 0,303 mol des Chlorformiats

innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salz-35 säure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	Bsp.	R	n	Phasenverhalten
	23	OCH <sub>3</sub>	4	cr 51 i
5	24	CH <sub>3</sub>	4	cr 39 i
	25	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2	Ö1
	26	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4	Öl
	27	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	4	Ö1
10	28	COCH <sub>3</sub>	4	cr 77 i
	29	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	cr 59 n 68 i
	30	COC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4	cr 50-52 n 58-59 i
	31	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	n.b.
15	32	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	cr 48 i
	33	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4 .	cr 30-32 i
	34	COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4	cr 39-40 i
	35	COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4	cr 38-40 i
20	36	O—CH3	4	cr 86 i
25	37	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4	cr 60-62 i

Bb) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 38 bis 40)

30

0,25 mol der Verbindung

35

wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol)
Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 62,5 g
(0,303 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten
zugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen
45 Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das

Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in der nachstehenden 5 Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Bsp.	R	Phasenverhalten
10	38	OCH <sub>3</sub>	Öl
	39	O_CH3	. Öl
15	40	O—————————————————————————————————————	Ö1 .

## Herstellvorschrift 3

Herstellung der Verbindung (Beispiel 6)

364 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoy1]-2-methylbenzol und 303,5 g (2,2 mol) Kaliumcarbonat wurden in 1 Liter N-Methylpyrrolidon suspendiert und bei Raumtemperatur 495,6 g (2,4 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten hinzugegeben. Es wurde 30 Minuten bei 40°C nachgerührt, dann 151,0 g (1 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt und weitere 3 h bei 40°C nachgerührt. Anschließend wurden 2 Liter Toluol beigemengt und zweimal mit je 2 Liter Wasser ausgerührt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurden 2 Liter Wasser hinzugegeben und mit 128 g konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Anschließend wurde wiederum zweimal mit je 2 Liter Wasser ausgerührt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurden 85 mg Kerobit BHT und 85 mg Methoxyphenol zugegeben und das Toluol im Vakuum bei max. 40°C Badtemperatur abgedampft. Die Rohausbeute betrug 730,6 g. Nach Filtration über Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester als Eluent wurden 678,7 g (96 %) 1,4-Bis[4'acryloxybutylbenzoyl]-2-methylbenzol erhalten (Phasenverhalten: cr. 58 n 122 i).

40

45

Herstellvorschrift 4

A) Selektive Herstellung der unsymmetrischen Verbindungen (Beispiele 41 und 42)

O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O

23 g (0,1 mol) 4-(4-Hydroxybenzoyloxy-)phenol wurden in 100 g Dimethylformamid gelöst und 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexyl-15 amin hinzugefügt. Dann wurden 0,01 mol des Chlorformiats

20 bei Raumtemperatur hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt und der Reaktionsansatz mit 200 ml Essigsäureethylester versetzt. Der ausgefallene Feststoff (überschüssiges 4-(4-Hydroxybenzoyloxy-)phenol) wurde abgesaugt und das Filtrat auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillieren von ca. 180 ml Essigsäureethylester wurden zu der Mutterlauge 0,01 mol des Chlorformiats

- 30 und weitere 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und 4 h bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels
- 35 das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhielt eine Mischung der beiden isomeren Diacrylate

O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH

und

O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O O O O (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O

Tabelle 5 enthält die Einzelheiten zu den Versuchen.

Tabelle 5

	Bsp.	n	m	Phasenverhalten
	41	2	4	n.b.
5	42	4	6	n.b.

B) Selektive Herstellung der unsymmetrischen Verbindung (Beispiel 43)

36,4 g (0,1 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-methylbenzol wurden in 100 g Dimethylformamid gelöst und 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Dann wurden 2,08 g (0,01 mol)

- 25 Acryloxybutyloxychlorformiat bei 15 bis 20°C hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt und der Reaktionsansatz mit 200 ml Essigsäureethylester versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und das Filtrat auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillation von ca. 180 ml Essigsäureethylester wurden zu der Mutterlauge 1,36 g
- 30 (0,01 mol) Butyloxychlorformiat und weitere 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und 4 h bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und
- 35 nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhielt 5,72 g (90 %) der beiden isomeren Monoacrylate

und

Phasenverhalten: n 134 i

Herstellvorschrift 5

10 Aa) Herstellung von statistischen Mischungen von Verbindungen (Beispiele 44 bis 46)

15
$$R : -(CH_2)_4 - O \longrightarrow CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3$$

$$R : -(CH_2)_4 - O \longrightarrow CH_2 - CH_3 - CH_3$$

in statistischer Verteilung

350 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol wurden in 728 ml Dimethylformamid eingetragen und 381 g (3 mol) Dimethyl-25 cyclohexylamin hinzugefügt. Zwischen 0°C und 5°C wurde eine Mischung von 2,1 mol Acryloxybutyloxychlorformiat (Chlorformiat CF1) und 2-Acryloxy-2-methylethyloxychlorformiat/2-Acryloxy-1-methylethyloxychlorformiat (Chlorformiat CF2; die beiden isomeren Verbindungen fallen bei der Herstellung des Chlorformiats in 30 Mischung an, die relativen Anteile der 2- bzw. 1-Methylverbindung ließen sich nicht bestimmen) im Molverhältnis der Butyl- zur Mischung der isomeren Methylethylverbindungen von 70:30 bzw. 80:20 bzw. 90:10 innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 40°C nachgerührt.

Der Reaktionsansatz wurde mit 2 Liter Toluol und 1 Liter Wasser verdünnt und mit 120 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit je 500 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Zugabe von 63,5 mg Kerobit<sup>®</sup> BHT, 40 63,5 mg Methoxyphenol und 126,8 mg Phenothiazin zur organischen Phase erfolgte die Abtrennung des Toluols durch Vakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 40°C.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 6 zusammen-45 gefaßt.

Tabelle 6

	Bsp.	Molverhältnis CF1*):CF2**)	Phasenverhalten
	44	70:30	s 47 n 127-131 i
5	45	80:20	s 54 n 145 i
	46	90:10	s 56-57 n 155-156 i

Ab) Analog zu Aa) wurde eine statistische Mischung von Verbindungen (Beispiel 47)

25 R: 
$$-CH_2$$
— $CH_2$ — $CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$ — $CH_2$ — $CH_2$ — $CH_2$ — $CH_3$ — $CH_3$ 

in statistischer Verteilung

durch Umsetzung von 1,0 mol 1,4-Bis[4'-hydroxbenzoyloxy-]benzol mit 2,1 mol einer 1:1-Mischung der Chlorformiate

$$O - (CH_2)_2 - CH - CH_2 - O C1$$
 $CH_3$ 

und

35

40 
$$O = CH_2 - CH - (CH_2) - O = C1$$

erhalten. Die Mischung der Chlorformiate läßt sich herstellen durch Umsetzung des Diols

20

30

5 mit je einem Äquivalent Acrylsäurechlorid und Phosgen.

Eine Analyse der resultierenden Mischung der o.g. Verbindungen erfolgte nicht, doch wird man Anteile der beiden symmetrischen Verbindungen

und

sowie der unsymmetrischen Verbindung

im Molverhältnis von (nahezu) 25:25:50 erwarten.

B) Herstellung von statistischen Mischungen von Verbindungen (Beispiele 48 und 49)

35
$$R = (CH_{2})_{4} - O$$

$$R : -(CH_{2})_{4} - O$$

$$R : -(CH_{2})_{3} - CH_{2}$$

in statistischer Verteilung

45 364 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol wurde in 728 ml Dimethylformamid eingetragen und 381 g (3 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Zwischen 0°C und 5°C wurde eine

Mischung von 2,1 mol Acryloxybutyloxychlorformiat (Chlorformiat CF1) und Butyloxy-chlorformiat (Chlorformiat CF3) im Molverhältnis von 50:50 bzw. 90:10 innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 40°C nachgerührt.

5

Der Reaktionsansatz wurde mit 2 Liter Toluol und 1 Liter Wasser verdünnt und mit 120 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit je 500 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Zugabe von 63,5 mg Kerobit® BHT, 10 63,5 mg Methoxyphenol und 126,8 mg Phenothiazin zur organischen Phase erfolgte die Abtrennung des Toluols durch Vakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 40°C.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 7 zusammen-15 gefaßt.

Tabelle 7

	Bsp.	Molverhältnis CF1*):CF3**)	Phasenverhalten
20	48	50:50	cr 40-48 n 150-152 i
	49	90:10	cr 38-48 n 109-113 i

25

30

Die Mischungen der Beispiele 48 und 49 wurden chromatografisch analysiert. Dabei ergaben sich die in Tabelle 8 aufgeführten Molprozente der einzelnen Mischungskomponenten

35 a) (entspricht einer erfindungsgemäßen verbindung der Formel I)

b) (entspricht einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel II)

bzw.

im Verhältnis 1:1

(entspricht einer Verbindung der Formel III)

Als Vergleich sind zusätzlich die für die Komponenten a, b und c 15 berechneten Molprozente in Tabelle 8 aufgelistet, wie sie sich aus den Molverhältnissen der eingesetzten Chlorformiate CF1 und CF3 ableiten lassen.

Tabelle 8

40

$^{\circ} \square$	Komponente (Mol-%)	Beispiel 48	Beispiel 49
a	bestimmt	28	78
	berechnet	25	81
5 b	bestimmt	48	20
	berechnet	50 (2·25)	18(2·9)
С	bestimmt	24	2
	berechnet	25	2

## 30 Mischungen:

Die Zahlenwerte in den nachstehenden Tabellen verstehen sich als Gew. -% der aufgeführten Mischungskomponenten.

35 Eine Spaltenüberschrift "Bsp. 6" bzw. "Bsp. 49" bedeutet beispielsweise, daß ein in der entsprechenden Spalte genauer spezifizierter Anteil des Produkts aus dem Herstellbeispiel 6 bzw. einer statistischen Mischung aus dem Herstellbeispiel 49 eingesetzt wurde.

Bei den mit "Luc", "Irga" und "Daro" abgekürzten Mischungszusätzen handelt es sich um die kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren Lucirin® TPO, Irgacure® 184 und Darocure® 1173. Die chemische Identität der unter den anderen Abkürzungen auf-45 geführten Zusätze ist wie folgt.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Abkürzung					
	-OCH <sub>3</sub>	- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Bumeox ("Butylmethoxy")					
30	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Vicoxet (" <u>Vi</u> nyl <u>c</u> arb <u>ox</u> yl <u>et</u> hyl")					
	-COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		Vicoxbu (" <u>Vi</u> nyl <u>c</u> arb <u>ox</u> yl <u>bu</u> tyl")					
	-COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		Vicoxhe (" <u>Vi</u> nyl <u>c</u> arb <u>ox</u> yl <u>he</u> xyl")					
35	-OCH <sub>3</sub>	_	Vimeox (" <u>Vi</u> nyl <u>me</u> th <u>ox</u> y")					
	-ОСН3	CH <sub>3</sub>	Mevimeox (" <u>Me</u> thyl <u>vi</u> nyl <u>me</u> th <u>ox</u> y")					
40	-COCH <sub>3</sub>		Vicame (" <u>Vi</u> nyl <u>ca</u> rbonyl <u>me</u> thyl")					
	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	_	Vicaet (" <u>Vi</u> nyl <u>ca</u> rbonyl <u>et</u> hyl")					
	-COC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		Vicabu (" <u>Vi</u> nyl <u>ca</u> rbonyl <u>bu</u> tyl")					
45	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		Vinon (" <u>Vi</u> nyl <u>non</u> yl")					

Tabelle 9

	Mischung	Bsp.2	Bsp.6	Bsp.18	Bob	Phasenverhalten
	1	85.1			14.9	cr 31-64 n 130-138 i
5	2	68.2			31.8	cr 32-58 n 110-114 i
	3	48.8			51.2	cr 32-42 n 89-95 i
	4	38.0			62.0	cr 31-46 n 67-71 i
	5	26.4			73.6	cr 32-48 n 70-74 i
	6		85.4		14.6	cr 40-67 n 107-111 i
	7		68.7		31.3	cr 40-54 n 91-96 i
4 0	8		49.3		50.7	cr 35-46 n 72-77 i
10	9	82.9		17.1		s 56-64 n 140-142 i
	10	64.5		35.5		s 46-58 n 116-119 i
	II	54.8		45.2		s 46-51 n 98-104 i
	12	44.7		55.3		s 46-49 n 76-80 i

## 15 Tabelle 10

	Mischung	Bsp.45	Bsp.23	Bsp.30	Isosor	Bumeox	Luc	Phasenverhalten
	13	89.2	10.8			1		s 39-40 n 113-119 i
	14	79.4	20.6					n 103–105 i
20	15	52.4	47.6					n 52–55 i
	16	41.5	58.5					n 58–61 i
	17	29.3	70.7				1	n 52–55 i
	18	28.2	39.7	32.1			1	n 6263 i
	19	27.4	21.2	51.4				n 68–69 i
	20	58.2				41.8		s 49–50 n 93–94 i
٥.	21	30.4	55.1			14.5		n 53–55 i
25	22	81.3	9.8		8.9			s 40-41 ch 85-93 i
	23	74.5	19.3		6.2			ch 78 i
	24	72.9	18.9		6.1		2.1	ch 68 i
	25	72.0	18.6		9.4			ch 69–79 i; λ(⊥)=546 nm
	26	72.0	18.7		7.3		2.0	ch 75 i
30	27	71.5	18.5		10.0			ch 75–80 i
30	28	70.2	18.2		9.2		2.4	ch 60 i; λ(⊥)=563 nm
	29	69.8	18.1		9.7		2.4	ch 67–73 i; λ(⊥)=527 nm
	30	38.4	54.1		7.5	1	·	ch 41–46 i
	31	37.4	52.8		7.3		2.5	ch 31 i
	32	94.4			5.6			s 48 ch 112–118 i
35	33	92.1			5.4		2.5	s 56 ch 113-118 i

Tabelle 11

	Mischung	Bsp.48	Bsp.6	Bsp.18	Bsp.23	Isosor	Irga	Luc	Toluol	Phasenverhalten
	34	72.2		27.8					<del>                                     </del>	n 116-119 i
5	35	62.6		37.4				<u> </u>		n 98–104 i
	36	52.7		47.3						n 93–98 i
	37	42.6		57.4				<del>                                     </del>	<del>                                     </del>	n 76–81 i
	38	57.9		34.7		7.4				ch 84–87 i
	39	55.7		33.3		7.1	3.9		<del>                                     </del>	rot-grün
	40	55.0		32.9		8.3	3.8			grün-blau
4.0	41	86.0			14.0		_			n 117–123 i
10	42	69.7			30.3		_			n 98-102 i
	43	50.6			49.4					n 75–79 i
	44	45.2			54.8		_			n 70–73 i
	45	39.7			60.3					n 64 i
	46	23.5			76.5					n 43-48 i
15	47	45.3	25.1		29.6					n 100–104 i
13	48	41.4	23.0		27.1	8.5				ch 78–87 i
	49	46.8			45.8	7.4				ch 55–67 i
	50	45.7			44.6	7.2		2.5		ch 47 i
	51	45.0			44.0	7.1		2.4	1.5	ch 48 i; λ(⊥)=555 nm; Fließviskosität: 3 Pa-s
20	52	43.3			49.2	7.5				ch 56–64 i; λ(⊥)=539 nm
20	53	41.8			50.6	7.6				ch 53-60 i
	54	40.8			49.4	7.4		2.4		ch 42–51 i; $\lambda(\perp)=572 \text{ nm}$

Tabelle 12

25	Mischung	Bsp.48	Bsp.23	Bsp.24	Bsp.38	Isosor	Bob	Luc	Phasenverhalten
	55	87.6	5.1		7.3		1	1	n 109–115 i
	56	86.9	7.7		5.4				n 110–117 i
	57	62.7	28.6		8.7				n 72–76 i
	58	54.5	26.6	1	18.9				n 44–50 i
30	59	52.4	38.5		9.1			1	n 60–66 i
30	60	58.0	26.5		8.1	7.4			ch 49-55 i
	61	44.5	43.5		4.4	7.6		<del>                                     </del>	ch 46-53 i
	62	43.4	42.4		4.3	7.5	† · · · ·	2.4	ch 35 i
	63	82.7		17.3	<b> </b>			1	n 114–119 i
	64	65.6		34.4					n 88-93 i
35	65	46.2		53.8				<b>—</b>	n 59-65 i
33	66	34.7		65.3				1	n 42-49 i
	67	98.0			2.0		1	1	n 127–132 i
	68	84.8			15.2			<del>                                     </del>	n 81–95 i
	69	78.2			21.8				n 65–76 i; Fließviskosität: 3 Pa-s
40	70	70.6			29.4				n 41–50 i; Fließviskosität: 1.3 Pa·s
	71	84.1					15.9	1	cr 31-54 n 120-130 i
	72	66.4					33.6	1	cr 31-61 n 100-109 i
	73	46.0			1		54.0		cr 31-69 n 80-84 i
	74	24.8					75.2	1	cr 50 n 67–72 i

Tabelle 13

	Mischung	Bsp. 49	Bsp. 23	Bsp. 38	Bsp. 43	Isosor	Daro	Luc	Toluol	Xylol	Phasenverhalten
5	75	88.9	10.1								n 97–99 i; Fließviskosität: 9 Pa·s
	76	70.4	29.6								n 79–83 i; Fließviskosität: 5 Pa·s
	77	50.0	50.0								n 60–62 i; Fließviskosität: 3 Pa-s
10	78	24.3	75.7								n 36–42 i; Fließviskosität: 2 Pa·s
	79	73.7	15.4	10.9							n 59-64 i
	80	73.2	20.2	6.6		<del></del>					n 65–70 i
	81	72.1	22.6	5.3	i						n 68–72 i
	82	66.5	27.7	1		5.8					ch 67-72 i; rot-grün
	83	65.7	27.3	1		7.0					ch 63-69 i; rot-grün
15	84	65.9	27.4	1		6.7					ch 65 i
	85	64.6	26.9	Ì		9.3					ch 57 i
	86	47.9	44.8			7.3					ch 46–54 i
	87	63.0	26.2			6.4		2.4		2.0	ch 57 i; λ(⊥)=704 nm
20	88	61.2	25.5			8.0		2.4	2.9		ch 50 i; λ(L)=533 nm; Fließviskosität: 3 Pa·s
	89	61.3	25.5			8.0	3.7		1.5		ch 42 i; λ(⊥)=533 nm; Fließviskosität: 3 Pa·s
	90	60.8	25.3		3.5	8.0	2.4				ch 44 i

Tabelle 14

2	2
4	Э.

25									
	Mischung	Bsp.49	Bsp.24	Bsp.28	Bsp.29	Bsp.31	Bsp.32	Bsp.33	Phasenverhalten
	91	86.7	13.3	Ì					n 95 <u>-9</u> 9 i
	92	71.4	28.6					i	n 75-80 i
	93	52.6	47.3					1	n 54-76 i
	94	29.4	70.6		Î	1	1		n 29–32 i
30	95	86.2		13.8			1		n 106–121 i
	96	69.0		31.0		i			n 92–106 i
	97	49.7		50.3				Ì	cr 52 n 77-92 i
	98	85.2			14.8				n 106–119 i
	99	77.6			22.4				n 99-104 i; Fließviskosität: 10.6 Pa-s
35	100	68.3			31.7		<del>                                     </del>	1	n 98–112 i
	101	58.1			41.9				n 85–87 i; Fließviskosität: 10.6 Pa·s
	102	48.9		1	51.1	<del>                                     </del>	<del>                                     </del>	<b>†</b>	n 88–101 i
	103	37.2	· .		62.8	<del></del>	<del>                                     </del>	<del> </del>	n 72–75 i
	104	84.3			1	15.7	<del>                                     </del>	<del>                                     </del>	n 102–104 i
40	105	63.6				36.4			n 69–72 i
	106	40.7		Ť ·		59.3	<del>                                     </del>	<del></del>	n 34–55 i
	107	78.7		1			21.3	<u> </u>	n 98–103 i
	108	66.6			1		33.4	<del>                                     </del>	n 79–83 i
	109	77.6	<u> </u>		<u> </u>	<b>†</b>	<del>                                     </del>	22.4	n 88-91 i
	110	59.5				<b>†</b>	<del> </del>	40.5	n 59-63 i

Tabelle 15

	Mischung	Bsp. 49	Bsp. 34	Bsp. 35	Bsp. 36	Bsp. 37	Bsp. 38	Bsp. 39	Bsp. 40	Phasenverhalten
_	111	81.2	19.8	1				<b>†</b>		n 91–93 i
5	112	65.6	34.4			T	1		<b>†</b>	n 69–73 i
	113	40.9	59.1							n 36–38 i
	114	80.8		19.2	1	1				n 89–92 i
	115	58.3		41.2						n 55-61 i
•	116	79.8			20.2					n 103–106 i; Fließviskosität: 15.7 Pa·s
0	117	73.7			26.3					n 87-90 i; Fließviskosität: 11.7 Pa-s
	118	50.8			49.2					n 67–69 i; Fließviskosität: 10.6 Pa·s
	119	81.1				18.9				n 97–100 i
	120	59.0		1		41.0			1	n 74–77 i
5	121	40.4			Ī	59.6			1	n 53–57 i
	122	95.8					4.2	1		n 96–99 i
	123	75.2		].			24.8			n 34–43 i; Fließviskosität: 1.3 Pa·s
1	124	79.1		1		†		20.9	<b>†</b>	n 68–70 i
1	125	76.2	Ī						23.8	n 59–65 i

Tabelle 16

	Mischung	Bsp.49	Etgly	Hexgly	Vicoxet	Vicoxbu	Vicoxhe	Vimeox	Phasenverhalten
25	126	82.8	17.2	1					n 75–81 i
23	127	77.3		22.7	1				n 67–73 i
	128	80.0			20.0				n 109–111 i
	129	75.0			25.0		1	T	n 91–93 i
	130	59.3			40.7				n 97–100 i
	131	57.4			42.6				n 69–72 i
30	132	47.7			52.3				n 92–95 i
50	133	43.6			56.4				n 56–59 i
	134	80.8				19.2			n 101–103 i
	135	59.3				40.7			n 79–82 i
	136	38.0				62.0			n 56-58 i
	137	79.5				<u> </u>	20.5		n 99–101 i
35	138	59.9					40.1		n 68–71 i
-	139	89.4						10.6	n 112–115 i
	140	76.0						24.0	n 108–119 i
	141	58.4			<u> L</u>			41.6	cr 57 n 105–117 i

Tabelle 17

	Mischung	Bsp.49	Mevimeox	Vicame	Vicaet	Vicabu	Vinon	Phasenverhalten
	142	89.0	11.0					n 111–124 i
_	143	75.1	24.9			T)		n 103–115 i
5	144	57.3	42.7					cr 55 n 91–102 i
	145	89.0		11.0				n 115–133 i
	146	75.3		24.7				n 119–132 i
	147	57.6		42.4				n 118–131 i
	148	88.6			11.4			n 120–130 i
10	149	74.5			25.5			n 123–131 i
10	150	56.5			43.5			n 130–135 i
	151	88.7				11.3		n 114–126 i
	152	74.6				25.4		n 110–121 i
	153	56.6				43.4		cr 58 n 111-119 i
	154	86.5			1		13.5	n 82–106 i

## Patentansprüche

 Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$Z^1 - Y^1 - A^1 - Y^3 - M - Y^4 - A^2 - Y^2 - Z^2$$

I,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

- $\mathbb{Z}^1$ ,  $\mathbb{Z}^2$  Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- Y<sup>1</sup> Y<sup>4</sup> chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,
  -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-,
  -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei
  mindestens eine der Gruppen Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> -O-CO-O-,
  -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- 20  $A^1$ ,  $A^2$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

25

M eine mesogene Gruppe,

 $R C_1 - C_4 - Alkyl.$ 

- 30 2. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1, in denen mindestens eine der Gruppen Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> -O-CO-O- bedeutet.
- Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach
   Anspruch 1 oder 2, in denen die mesogene Gruppe M für eine Gruppe der Formel Ia

Ia

- steht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:
  - T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

II,

Y<sup>5</sup> Reste der Definition von Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> oder -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

r 0, 1, 2 oder 3,

5

wobei die Reste T und  $Y^5$  im Falle r > 0 gleich oder verschieden sein können.

 Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach den
 Ansprüchen 1 bis 3, in denen die mesogene Gruppe M eine Gruppe der folgenden Formeln

20

bedeutet, wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

- C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Mono-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy und Nitro.
- 5. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach den 30 Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Restepaare  $Z^1$  und  $Z^2$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  sowie  $A^1$  und  $A^2$  jeweils gleich sind.
  - 6. Flüssigkristallzusammensetzungen, enthaltend
- a) mindestens eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 ggf. in Mischung mit
  - b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II

40

$$Z^3 - Y^6 - A^3 - Y^7 - M - Y^8 - P^1$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

		50
5	y6 - y8	chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y <sup>7</sup> und Y <sup>8</sup> -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
<b>10</b> .	A <sup>3</sup>	Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
15	p1	Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub> -Acyl, C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acylund Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Tioetherfunktion oder
20		durch nichtbenachbarte Imino- oder $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-iminogruppen unterbrochen sein kann,
	und/oder	·
	c) einer d	der mehreren Verbindungen der allgemeinen
25	c) einer o Formel	
25	Formel	III
<b>25</b> <b>30</b>	Formel	P2-Y9-M-Y10-P3 III,  die Variablen folgende Bedeutung haben:  Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  C1-C30-Alkyl, C1-C30-Acyl, C3-C8-Cycloalkyl ggf.  substituiert durch ein bis drei C1-C6-Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl-
	Formel in der	III  p²-y²-M-y¹0-p³  III,  die Variablen folgende Bedeutung haben:  Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C¹-C³0-Alkyl, C¹-C³0-Acyl, C³-C8-Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C¹-C6-Alkyl und
30	Formel in der	TII  p²-Y²-M-Y¹0-p³  III,  die Variablen folgende Bedeutung haben:  Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  C¹-C³0-Alkyl, C¹-C³0-Acyl, C³-C³-Cycloalkyl ggf.  substituiert durch ein bis drei C¹-C6-Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Ether- funktion, Schwefel in Tioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C¹-C⁴-Alkyl- iminogruppen unterbrochen sein kann,

WO 97/00600 PCT/EP96/03756

51

wobei die mesogenen Gruppen M der Formeln I, II und III gleich oder verschieden voneinander sein können.

7. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel II 5

 $Z^3 - Y^6 - A^3 - Y^7 - M - Y^8 - P^1$ 

II,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
  - Y<sup>6</sup> Y<sup>8</sup> chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,
    -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-,
    -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei
    mindestens eine der Gruppen Y<sup>7</sup> und Y<sup>8</sup> -O-CO-O-,
    -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- A<sup>3</sup> Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die
  20 Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder
  durch nichtbenachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- P1 Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,

  C1-C30-Alkyl, C1-C30-Acyl, C3-C8-Cycloalkyl ggf.

  substituiert durch ein bis drei C1-C6-Alkyl und

  wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl
  und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Ether
  funktion, Schwefel in Tioetherfunktion oder

  durch nichtbenachbarte Imino- oder C1-C4-Alkyl
  iminogruppen unterbrochen sein kann.
- 8. Flüssigkristallzusammensetzung, enthaltend eine oder mehrere 35 der Verbindungen der Formeln I, II und III gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und eine oder mehrere chirale Verbindungen.
- Flüssigkristallzusammensetzung gemäß Anspruch 6, enthaltend die Komponenten a), b) und c) in einem molaren Anteil an der
   Gesamtmenge der besagten Komponenten von
  - a) 1 bis 98 mol-%,

15

45

- b) 1 bis 98 mol-%,
- c) 0,01 bis 90 mol-%,

mit der Maßgabe, daß die Summe der mol-% der Komponenten 100 mol-% ergibt.

WO 97/00600

**52** 

- 10. Flüssigkristallzusammensetzung gemäß Anspruch 8, enthaltend die Komponenten a), b) und c) in einem Anteil von 60 bis 99,999 Gew.-% und die chirale Verbindung oder die chiralen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a), b) und c), sowie der chiralen Verbindungen oder den chiralen Verbindungen, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gew.-% der Verbindungen 100 Gew.-% ergibt.
- 10 11. Flüssigkristallzusammensetzung, enthaltend 10 bis 100 Gew.-% der polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen I, I und II und/oder III gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, 0 bis 90 Gew.-% weiterer Monomerer und 0 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer chiraler Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkristallzusammensetzung.
- Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I aus Anspruch 1, in
  welchen beide Variablen Y³ und Y⁴ zugleich -O-CO-O- sind, oder
  Mischungen aus diesen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet,
  daß man ein oder mehrere Chlorformiate der Formel IVa

Z1-Y1-A1-O-CO-C1 IVa

PCT/EP96/03756

25 mit einem oder mehreren Mesogendiolen der Formel V

HO-M-OH V

zur symmetrischen Verbindung der Formel Ia

30

35

$$Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-O-CO-O-M-O-CO-O-A^{1}-Y^{1}-Z^{1}$$
 Ia

oder in einem ersten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVa sowie in einem zweiten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVb

$$Z^2 - Y^2 - A^2 - O - CO - C1$$
 IVb

mit einem Mesogendiol der Formel V zur unsymmetrischen Verbindung Ib

40

$$Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-O-CO-O-M-O-CO-O-A^{2}-Y^{2}-Z^{2}$$
 Ib

umsetzt.

WO 97/00600 PCT/EP96/03756

53

13. Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel II aus Anspruch 6 bzw. 7, in welchen beide Variablen Y<sup>7</sup> und Y<sup>8</sup> zugleich -O-CO-O- sind, oder Mischungen aus diesen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt ein Chlorformiat der

Z3-Y6-A3-O-CO-C1

IVc

bzw. ein Chlorformiat der Formel VI

10

15

5

P1-0-C0-C1

VI

und in einem zweiten Schritt ein Chlorformiat der Formel VI bzw. ein Chlorformiat der Formel IVc mit einem oder mehreren Mesogendiolen der Formel V

HO-M-OH

V

umsetzt.

Formel IVc

- 14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer organischen und/oder anorganischen Base durchführt.
- 25 15. Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand, dadurch gekennzeichnet, daß
  man eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen gemäß
  den Ansprüchen 1 bis 5 oder Flüssigkristallzusammensetzungen
  gemäß Anspruch 6 und gewünschtenfalls weitere polymerisier-
- bare Verbindungen und chirale Verbindungen auf ein Substrat aufbringt, in an sich bekannter Weise eine flüssigkristalline Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen polymerisiert.
- 35 16. Beschichtete Gegenstände, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15.
  - 17. Verwendung der polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 sowie der Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 6 und 8 bis 11
- 40 kristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 6 und 8 bis 11 für die Herstellung optischer Anzeigegeräte.
- 18. Verwendung von Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11 als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel.

19. Cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel, enthaltend Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11.

5 20. Pigmente, dadurch erhältlich, daß man Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11 der Polymerisation unterwirft und die polymere Masse danach auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.

10

15

20

25

30

35

40